

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-039869

(43)Date of publication of application : 10.02.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 02-144338

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 04.06.1990

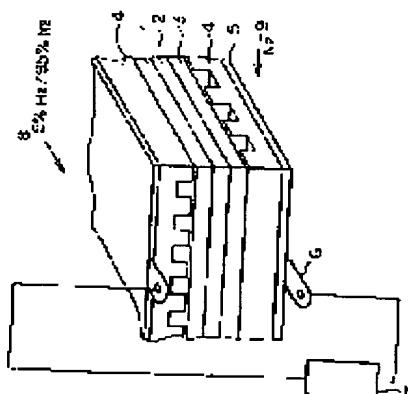
(72)Inventor : ARAKANE ATSUSHI
MURAHASHI TOSHIKI
MITSUNAGA TATSUO

(54) CONTROL METHOD OF ELECTROLYTE IN FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable control of the amount of electrolyte contained in an electrode at the time of assembling a fuel cell and operation thereof by setting at least one of fuel electrode and an oxidization agent electrode under an atmosphere of gas including those provide ion conductive material in an electrolyte through the reaction at the electrode, and supplying a specified current thereto.

CONSTITUTION: At least one of cathode 1 and anode 3 is set in a gas atmosphere including those 8, 9 provide an ion conductive material in electrolyte through the reaction at the electrode, and a specified current is supplied thereto by means of a constant current supply unit 7. The cathode 1 supplies air being oxidant when power generation of a fuel cell is carried out, while the anode 3 supplies refining gas as fuel to generate oxidation reaction at the time of power generation of the cell. The surface of electrodes are thus oxidized and turned into a hydrophilic condition and wetting is progressed with the electrolyte so that the amount of electrolyte is controlled. It is thus possible to control the amount of electrolyte contained in an electrode at the time of assembling and operation of battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)Japanese Patent Office (JP)
(12)PATENT LAID-OPEN GAZETTE(A)

(11)Patent Application Laid-Open No.
1992-39869

(43) Date Laid-Open: February 10, 1992

(51)Int. Cl. ⁵	ID Code	Patent Office Control No.
H01M 8/04	F	9062-4K
	Z	9062-4K

Request for examination: Not made
No. of claim: 1 (5 pages in total)

(54) Title of Invention: Control method of electrolyte in fuel battery

(21) Application No.: 1990-144338

(22) Date of Application: June 4, 1990

(72) Inventor: Atsushi Aragane

c/o Central Laboratory of Mitsubishi Electric Corporation

1-1, Tsukaguchi-honmachi 8-chome, Amagasaki-shi, Hyogo-ken

(72) Inventor: Toshiaki Murahashi

c/o Central Laboratory of Mitsubishi Electric Corporation

1-1, Tsukaguchi-honmachi 8-chome, Amagasaki-shi, Hyogo-ken

(72) Inventor: Tatsuo Mitsunaga

c/o Central Laboratory of Mitsubishi Electric Corporation

1-1, Tsukaguchi-honmachi 8-chome, Amagasaki-shi, Hyogo-ken

(71) Applicant: Mitsubishi Electric Corporation

2-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo-to

(74) Agent: Michiteru Soga, Patent Attorney, and 5 others

Specification

1. Title of Invention

CONTROL METHOD OF ELECTROLYTE IN FUEL BATTERY

2. Scope of Claim

A control method of an electrolyte in a fuel battery provided with a fuel electrode, an oxidization agent electrode, and an electrolyte retaining layer for retaining an electrolyte, the electrolyte retaining layer being interposed between both of these electrodes, characterized in that at least one electrode of said fuel electrode and the oxidization agent electrode is set under an atmosphere of gas including gas which provides an ion conductive material in the electrolyte in accordance with a reaction at the electrode, and a predetermined electric current is applied.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-39869

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月10日

F 9062-4K
Z 9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池における電解質の制御方法

⑯ 特 願 平2-144338

⑰ 出 願 平2(1990)6月4日

⑱ 発 明 者 荒 金 淳 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
中央研究所内
⑲ 発 明 者 村 橋 俊 明 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
中央研究所内
⑳ 発 明 者 光 永 達 雄 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株
式会社神戸製作所内
㉑ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
㉒ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外5名

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池における電解質の制御方法

2. 特許請求の範囲

燃料極と、酸化剤極と、これら両極の間に介装された、電解質を保持するための電解質保持層とを有する単電池を備えてなる燃料電池において、上記燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供するガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電することを特徴とする燃料電池における電解質の制御方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は燃料電池の電極中における電解質の制御方法に関するものである。

[従来の技術]

燃料電池における電極中の電解質の占有率を制御する方法のうち電極中への電解質含浸過程は、電極を電解質と接触させ、自然に進行させること

により実施することもある。このとき電極のおかれる雰囲気、例えば空気などの酸化性の雰囲気にすると、電極材の腐食が過度に進行する。その結果電解質の占有率が高くなりすぎることになる。その防止策としては電極のおかれる雰囲気を不活性雰囲気にする、あるいは水素などの還元剤の雰囲気にすることが考えられる。これらの条件では電極中へ電解質は徐々に含浸するが、逆に含浸のために要する時間が長くなる。特に電解質との親和性の弱い電極ではその傾向が強くなるという欠点をもつ。以下、従来技術についてより具体的に説明を加える。

電極中の電解質の占有率の制御は、燃料電池の組立て、運転開始に重要であるばかりでなく、一定期間にわたり運転を実施し、経時変化、運転条件の変化などのために電池特性が悪化し、電極中の電解質量を制御すべき状態になったときに必須である。電極中の電解質占有率とは、電極中の一定の半径範囲内にあるポア(空孔)の容積に対する電解質占有量(容積)の割合を示す。

そこで電極中の電解質の占有率の制御に関して、上述の二者、すなわち、燃料電池の組立て時、及び、一定時間運転後に分けて従来技術を考える。

まず電池組立て時においては、例えば特開昭61-109260号公報に開示されているように、電解質層（以下、マトリクスと称す）及び電極に対して、電解質（前記公報ではリン酸）をその溶液としてスプレー法にて塗布することにより、各部材に含浸させる例が知られている。前記公報に記載された発明ではマトリクスを電解質を含浸させる対象としているが、電極に対しても応用できることは容易に推察できる。この従来例では電極に含浸させる電解質の量すなわち電解質占有率を制御することができないという問題点をもつ。

そこで、電極に対する電解質占有率の制御方法として、電極電位を上げ電位走査する方法が知られている。例えば電気化学協会第52回大会講演要旨集の115頁では、電位を1.5Vまで上げる操作を2〜3回行う方法が示されている。この方法はポテンシostat等の装置を用いた実験室レベル

の実験装置には有効であるが、電極面積の大きな実機燃料電池には実施できない。そこで、外部装置により電位走査をすることなく、その概念を応用して、電極に供給するガス種を短時間の内に交互に入れ替える手法が有効と推察される。すなわち、例えば酸素と水素を数分間隔にて交互に電極に供給することにより、電極電位は0Vから1Vの範囲を電位走査され、電解質占有率は向上する。しかしながら実機の燃料電池において、数分間隔にて多数回（数十回以上）ガスを入れかえ電位を変化させる手法は、実現し難い。特に上述のように水素と酸素を各々含むガスを交互に入れかえる場合には、防爆の観点から、途中で窒素などの不活性ガスにて配管等をバージする必要があり、複雑な運転方法となる。

一方、一定期間運転後に電極中の電解質占有率の制御が必要となる場合としては二つのケースが考えられる。すなわち電極中の電解質占有率が許容範囲を越えて低くなった場合と、電極中の電解質占有率が許容範囲を越えて高くなった場合であ

る。前者に対する効果的な対策の従来例としては、例えば特開平1-202751号公報に開示されているとおり、外部から電解質を補給し、不足した電解質を補う手法がある。この手法では、外部から確実に電解質を電池内に供給することができるという利点を持つが、電池内に入った電解質が目的とする電極に到達するか否か不明である。特に電池運転により、燃料極、酸化剤極の電解質の進入に対する調節機能が劣化し両電極間の電解質占有率のバランスが初期と比較して変化している場合には、外部より供給された電解質は電解質占有率の調節機能の劣る、すなわち、電解質との親和力の強い電極に優先的に含浸されてしまう。そして、その結果、本来の電解質供給の目的である電池特性の向上に反し、電池特性の向上は実現されず、むしろ電池特性は悪化する場合が多い。すなわち外部からの電池内への電解質の補給は利点はあるものの、それだけでは不十分であると言える。

次に、電極中の電解質占有率が許容範囲を越えて高くなった場合は、電極中の電解質占有率が低

く、外部から電解質を補給した時に電解質占有率の調節機能が劣る。すなわち、電解質との親和力の強い電極に対して、電解質占有率が高くなる場合と類似するが、これらの場合の電池特性の向上のための有効な手法はこれまで報告されていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の方法では一定時間運転後での電解質の補給により単電池（一組の燃料極、酸化剤極、マトリクスを含む）としての電解質量の調節は可能であるが、燃料極、酸化剤極単独としての電解質量の制御は行えないという問題点を持っていた。また、電池組立て時においては、各電極単独にて電解質占有率を調節することはできるが、その電解質占有率を正確に制御することは困難であった。その結果、電池運転の初期及び一定時間運転後において、電極中の電解質占有率が維持されず、電池特性の低下が起きるという問題があつた。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、電池の組立時、運転時を問わず、電極中の電解質占有率を制御できる方法を得

ることを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

この発明に係る燃料電池における電解質の制御方法は、燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供給するガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電するように構成したものである。

〔作用〕

この発明においては、燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供給する反応ガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電することにより、電極表面が酸化されて親水化され、電解質によるめれが進行して電解質目が制御される。

〔実施例〕

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第1図はリン酸型燃料電池を構成する単電池の一部をこの発明を説明するために必要な部材の

みを示したモデル図である。図において(1)は電池の発電時に酸化剤である空気を供給し還元反応を起こすカソード、(2)はマトリクス、(3)は電池の発電時に燃料である改質ガス(水素を80%程度含むガス)を供給し酸化反応をおこすアノード、(4)はカソード(1)及びアノード(3)に各々の反応ガスを供給する溶付カーボン板、(5)は集電板、(6)は集電端子、(7)は外部の定電流負荷装置、(8)は電極中の電解質占有率を制御するためにその電極に供給するガス種、(9)は電解質占有率を制御する電極の対極に供給するガス種を各々示す。

以下、リン酸燃料電池を用いて実施例について説明する。

実施例(1)

カソード(1)にはリン酸を含浸することなく電池を組立てる。アノード(3)、及びマトリクス(2)については特開昭61-109260号公報に記載のスプレー法によりリン酸を含浸させた。アノード(3)とマトリクス(2)は一体相造となっているた

め、マトリクス(2)側からアノード(3)、マトリクス(2)の分に加え、カソード(1)に加えるべきリン酸を塗布した。塗布量はマトリクス(2)のポア(細孔)の100%、アノード触媒層のポアの50%、カソード触媒層のポアの30%相当のリン酸量とした。これらのリン酸量については各々に許容値に幅があるが、この実施例としてはカソード(1)に直接リン酸を塗布しないという点が重要である。組立て後、カソード(1)及びアノード(3)に水素を供給し、各電極電位を低く保持した。各電極電位は水素電極電位基準ではほぼ0Vであった。その後、電池の温度を上げ、約190℃に保持した。その後、アノード(3)に供給するガスを空気に変え、カソード(1)に供給するガスを、水素を5%含む混合ガス(水素5%/空素95%)に変えた。なお、この混合ガスは水素を含むことが重要であり、1~100%のH₂濃度が適用可能である。アノード(3)に供給するガスもカソード(1)と同様水素を含む混合ガスが好ましい。そして、外部の定電流負荷装置(7)により電流密度50mA/cm²に相当する電

流を流した。この電流値は固定されたものでなく、例えば1,110,500mA/cm²等任意に変えられる。この電流の方向は、上述のカソードにて水素の酸化反応の進行する向きとした。通電時間は10~500時間、好ましくは50~200時間である。この通電によりカソードにて水素イオンの生成、アノードにて水素ガスの発生がおきている。これらの反応が進行している際に、いずれかの反応における分極が大きくなり、電極電位の変化が起きる。多くの場合、上記カソードでの分極増大のために電池電圧は上昇する。この電圧が上昇し過ぎた場合、カソードでの腐食反応が進行するため、電池電圧の上昇を抑えることが重要となる。そこでカソードに供給する混合ガス流量を、電池電圧が300mV以下、好ましくは200mV以下になるように増加させる。これらの条件下にて、カソードの電解質による「めれ」は徐々に進行する。そのメカニズムについては断定はできないがカーボン表面の酸化、電気浸透などが考えられる。この方法では上述のように、電極電位を走査することなく目的とする

電極に電解質を30～40%含浸させることができた。
 なお、含浸率は電流を加える時間などを変えることにより、さらに幅広く制御することができた。

実施例(2)

実施例(1)では電池の組立て時における電解質の制御方法を示したが、電池の運転中にカソード中の電解質占有率が低下した場合も同様の手法が効果的である。但し、その場合には、電池全体としてのリン酸量が、長時間運転による蒸散などの理由のために不足していることがあり、必要に応じて例えば特開平1-292751号公報に記載の方法などにより、外部からリン酸を補給することは差し支えない。電池の運転により電極の電解質占有率に対する調節機能が低下していることが多く、従って電解質占有率の制御に際しては、過度に占有率を上げてしまわないようにする必要がある。具体的には実施例(1)の条件のうち、電流密度を約 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ に設定する。もしくは、電流印加時間を短くし、1～50時間、好ましくは2～10時間にするなどの配慮が必要である。

500時間、好ましくは50～200時間である。この通電により、カソードにて水素ガスの発生、アノードにて水素イオンの生成がおきる。これらの反応が進行している際に、いずれかの反応における分極が大きくなり、電極電位の変化がおきる。多くの場合、上記アノードにおける水素の酸化反応の分極増大のため、電極電位をカソードとアノードで比較した場合、アノード電位の方が高くなり、通常の電池の動作電位とはその電位の高低が逆転した、いわゆる転極がおきる。この転極の度合を示す度合が大きくなると、カソードでのリン酸占有率の低下が、その許容範囲を越えて低下し、又、アノードにおけるリン酸占有率がその許容範囲以上に上昇し、電池特性の悪化につながる。そこで、カソードとアノード間の電位差すなわち電池電位をモニターし、その電圧を300mV以下に抑えることが重要である。

以上の通り、この発明の実施例では電池を組立てた後に電極中の電解質占有率を調節できるため、例えば一つの電極は組立て時に全く電解質を含浸

実施例(3)

実施例(2)では電池の運転中にカソード中の電解質占有率が低下した場合の電解質の制御方法を示したが、逆に電池の運転中にカソード中の電解質占有率が許容範囲を越えて上昇した場合も、本発明は有効である。その実施例を以下に示す。カソード中の電解質占有率が許容範囲を越えて上昇した場合、電解質占有率を下げるが必要となる。そのためには以下の手順をとる。カソード、アノード共に水素を5%含む混合ガス($\text{H}_2 5\% / \text{N}_2 95\%$)を供給する。この混合ガスは水素を含むことが重要であり、1～100%の H_2 濃度が適用可能である。そして外部の定電流負荷装置により、電流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流を流した。なお、この電流値は固定されたものでなく、例えば $1.10.500\text{mA}/\text{cm}^2$ 等任意に変えられる。この電流の方向は、上述のカソードにて水素の還元反応の進行する向きとした。そのため、実施例(1)の電流の方向とは逆になるため、外部の定電流負荷装置(7)の接続は正負極を変えた。通電時間は10～

させておかなくとも、組立後に、その電極中の電解質占有率を調節できる。さらに、電解質占有率を調節する電極の電位を低く保持することにより、カーボンの過度の腐食を防ぎ、さらに、通電することにより、その電流の方向を変え電極の電解質占有率を変化させることができる。従って、この発明の方法を適用した場合には、高特性の燃料電池を得ることができ、また、長時間の運転による電解質の蒸散により特性の劣化した燃料電池を容易に回復させることができる。

なお、上記実施例では、外部の負荷装置として定電流負荷装置を用いた例を示したが、外部電源に直列な調整抵抗により、電流を調整してもよい。また、上記実施例では一回の電流印加した場合を示したが、複数回繰り返してもよい。また、上記実施例ではカソードについて説明したがアノードであってもよく、上記実施例と同様の効果を奏する。さらに、単電池の場合について説明したが、積層されたものでも同様に実施できる。

また、上記実施例では、リン酸型燃料電池につ

いて説明したが、他の電解質を用いる燃料電池、例えばアルカリ型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池などに対しても同様の効果を期待することができる。なお、リン酸型燃料電池においてはイオン伝導物質が H^+ 、そのイオン伝導物質を供する反応ガスが H_2 であるのに対し、例えば熔融炭酸塩型燃料電池ではイオン伝導物質が CO_3^{2-} 、そのイオン伝導物質を供する反応ガスは CO_2 である。また、ガス種はこれらのガスを含むガスであり、例えばリン酸型、熔融炭酸塩型とも $H_2 + CO_2$ ガスなどを用いることができる。

〔発明の効果〕

以上のようにこの発明によれば、燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供するガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電することにより、電池の組立時、運転時を問わず、電極中の電解質占有率を制御できるという効果がある。

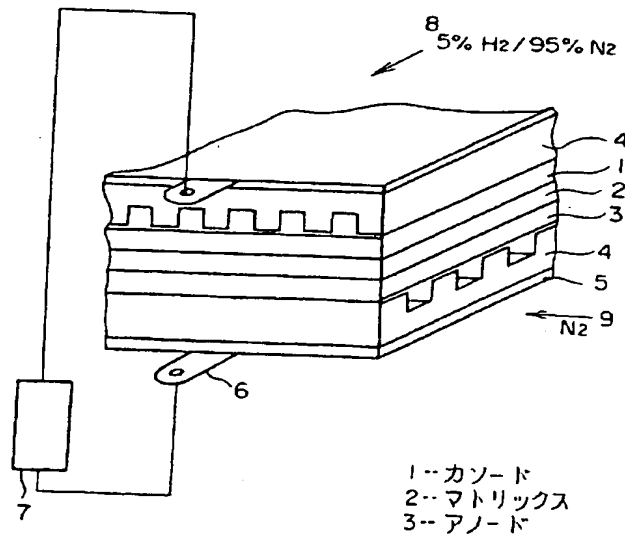
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例による方法を説明するためのリン酸型燃料電池のモデル図である。

図において、(1)はカソード、(2)はマトリックス、(3)はアノードを示す。

代理人 曾我道照

第1図



A 0

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-39869

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月10日

F
Z

9062-4K
9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池における電解質の制御方法

⑯ 特 願 平2-144338

⑰ 出 願 平2(1990)6月4日

⑱ 発 明 者 荒 金 淳 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
中央研究所内
⑱ 発 明 者 村 橋 俊 明 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
中央研究所内
⑱ 発 明 者 光 永 達 雄 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株
式会社神戸製作所内
⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
⑳ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外5名

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池における電解質の制御方法

2. 特許請求の範囲

燃料極と、酸化剤極と、これら両極の間に介装された、電解質を保持するための電解質保持層とを有する単電池を備えてなる燃料電池において、上記燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供するガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電することを特徴とする燃料電池における電解質の制御方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は燃料電池の電極中における電解質の制御方法に関するものである。

〔従来の技術〕

燃料電池における電極中の電解質の占有率を制御する方法のうち電極中への電解質含浸過程は、電極を電解質と接触させ、自然に進行させること

により実施することもできる。このとき電極のおかれる雰囲気、例えば空気などの酸化性の雰囲気になると、電極材の腐食が過度に進行する。その結果電解質の占有率が高くなりすぎることになる。その防止策としては電極のおかれる雰囲気を不活性雰囲気にする、あるいは水素などの還元剤の雰囲気にするが考えられる。これらの条件では電極中へ電解質は徐々に含浸するが、逆に含浸のために要する時間が長くなる。特に電解質との親和性の弱い電極ではその傾向が強くなるという欠点をもつ。以下、従来技術についてより具体的に説明を加える。

電極中の電解質の占有率の制御は、燃料電池の組立て、運転開始に重要であるばかりでなく、一定期間にわたり運転を実施し、経時変化、運転条件の変化などのために電池特性が悪化し、電極中の電解質量を制御すべき状態になったときに必須である。電極中の電解質占有率とは、電極中の一定の半径範囲内にあるポア(空孔)の容積に対する電解質占有量(容積)の割合を示す。

そこで電極中の電解質の占有率の制御に関して、上述の二者、すなわち、燃料電池の組立て時、及び、一定時間運転後に分けて従来技術を考える。

まず電池組立て時においては、例えば特開昭81-109260号公報に開示されているように、電解質層（以下、マトリクスと称す）及び電極に対して、電解質（前記公報ではリン酸）をその溶液としてスプレー法にて塗布することにより、各部材に含浸させる例が知られている。前記公報に記載された発明ではマトリクスを電解質を含浸させる対象としているが、電極に対しても応用できることは容易に推察できる。この従来例では電極に含浸させる電解質の量すなわち電解質占有率を制御することができないという問題点をもつ。

そこで、電極に対する電解質占有率の制御方法として、電極電位を上げ電位走査する方法が知られている。例えば電気化学協会第52回大会講演要旨集の115頁では、電位を1.5Vまで上げる操作を2〜3回行う方法が示されている。この方法はポテンシオスタット等の装置を用いた実験室レベル

の実験装置には有効であるが、電極面積の大きな実機燃料電池には実施できない。そこで、外部装置により電位走査をすることなく、その概念を応用して、電極に供給するガス種を短時間の内に交互に入れ替える手法が有効と推察される。すなわち、例えば酸素と水素を数分間隔にて交互に電極に供給することにより、電極電位は0Vから1Vの範囲を電位走査され、電解質占有率は向上する。しかしながら実機の燃料電池において、数分間隔にて多数回（数十回以上）ガスを入れかえ電位を変化させる手法は、実現し難い。特に上述のように水素と酸素を各々含むガスを交互に入れかえる場合には、防爆の観点から、途中で窒素などの不活性ガスにて配管等をバージする必要がある、複雑な運転方法となる。

一方、一定期間運転後に電極中の電解質占有率の制御が必要となる場合としては二つのケースが考えられる。すなわち電極中の電解質占有率が許容範囲を越えて低くなった場合と、電極中の電解質占有率が許容範囲を越えて高くなった場合であ

る。前者に対する効果的な対策の従来例としては、例えば特開平1-292751号公報に開示されているとおり、外部から電解質を補給し、不足した電解質を補う手法がある。この手法では、外部から確実に電解質を電池内に供給することができるという利点を持つが、電池内に入った電解質が目的とする電極に到達するか否か不明である。特に電池運転により、燃料極、酸化剤極の電解質の進入に対する調節機能が劣化し両電極間の電解質占有率のバランスが初期と比較して変化している場合には、外部より供給された電解質は電解質占有率の調節機能の劣る、すなわち、電解質との親和力の強い電極に優先的に含浸されてしまう。そして、その結果、本来の電解質供給の目的である電池特性の向上に反し、電池特性の向上は実現されず、むしろ電池特性は悪化する場合が多い。すなわち外部からの電池内への電解質の補給は利点はあるものの、それだけでは不充分であると言える。

次に、電極中の電解質占有率が許容範囲を越えて高くなった場合は、電極中の電解質占有率が低

く、外部から電解質を補給した時に電解質占有率の調節機能が劣る。すなわち、電解質との親和力の強い電極に対して、電解質占有率が高くなる場合と類似するが、これらの場合の電池特性の向上のための有効な手法はこれまで報告されていない。

[発明が解決しようとする課題]

従来方法では一定時間運転後の電解質の補給により単電池（一組の燃料極、酸化剤極、マトリクスを含む）としての電解質量の調節は可能であるが、燃料極、酸化剤極単独としての電解質量の制御は行えないという問題点を持っていた。また、電池組立て時においては、各電極単独にて電解質占有率を調節することはできるが、その電解質占有率を正確に制御することは困難であった。その結果、電池運転の初期及び一定時間運転後において、電極中の電解質占有率が維持されず、電池特性の低下が起きるという問題があった。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、電池の組立時、運転時を問わず、電極中の電解質占有率を制 できる方法を得

ることを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

この発明に係る燃料電池における電解質の制御方法は、燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供給するガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電するように構成したものである。

〔作用〕

この発明においては、燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供給する反応ガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電することにより、電極表面が酸化されて親水化され、電解質によるぬれが進行して電解質量が制御される。

〔実施例〕

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第1図はリン酸型燃料電池を構成する単電池の一部をこの発明を説明するために必要な部材の

みを示したモデル図である。図において(1)は電池の発電にて酸化剤である空気を供給し還元反応を起こすカソード、(2)はマトリクス、(3)は電池の発電時に燃料である改質ガス(水素を80%程度含むガス)を供給し酸化反応をおこすアノード、(4)はカソード(1)及びアノード(3)に各々の反応ガスを供給する溝付カーボン板、(5)は集電板、(6)は集電端子、(7)は外部の定電流負荷装置、(8)は電極中の電解質占有率を制御するためにその電極に供給するガス種、(9)は電解質占有率を制御する電極の対極に供給するガス種を各々示す。

以下、リン酸燃料電池を用いて実施例について説明する。

実施例(1)

カソード(1)にはリン酸を含浸することなく電池を組立てる。アノード(3)、及びマトリクス(2)については特開昭61-109260号公報に記載のスプレー法によりリン酸を含浸させた。アノード(3)とマトリクス(2)は一体構造となっているた

め、マトリクス(2)側からアノード(3)、マトリクス(2)の分に加え、カソード(1)に加えるべきリン酸を塗布した。塗布量はマトリクス(2)のポア(細孔)の100%、アノード触媒層のポアの50%、カソード触媒層のポアの30%相当のリン酸量とした。これらのリン酸量については各々に許容値に幅があるが、この実施例としてはカソード(1)に直接リン酸を塗布しないという点が重要である。組立て後、カソード(1)及びアノード(3)に水素を供給し、各電極電位を低く保持した。各電極電位は水素電極電位基準ではほぼ0Vであった。その後、電池の温度を上げ、約180℃に保持した。その後、アノード(3)に供給するガスを空素に変え、カソード(1)に供給するガスを、水素を5%含む混合ガス(水素5%/空素95%)に変えた。なお、この混合ガスは水素を含むことが重要であり、1~100%のH₂濃度が適用可能である。アノード(3)に供給するガスもカソード(1)と同様水素を含む混合ガスが好ましい。そして、外部の定電流負荷装置(7)により電流密度50mA/cm²に相当する電

流を流した。この電流値は固定されたものでなく、例えば1,110,500mA/cm²等任意に変えられる。この電流の方向は、上述のカソードにて水素の酸化反応の進行する向きとした。通電時間は10~500時間、好ましくは50~200時間である。この通電によりカソードにて水素イオンの生成、アノードにて水素ガスの発生がおきている。これらの反応が進行している際に、いずれかの反応における分極が大きくなり、電極電位の変化が起きる。多くの場合、上記カソードでの分極増大のために電池電圧は上昇する。この電圧が上昇し過ぎた場合、カソードでの腐食反応が進行するため、電池電圧の上昇を抑えることが重要となる。そこでカソードに供給する混合ガス流量を、電池電圧が300mV以下、好ましくは200mV以下になるように増加させる。これらの条件下にて、カソードの電解質による「ぬれ」は徐々に進行する。そのメカニズムについては断定はできないがカーボン表面の酸化、電気浸透などが考えられる。この方法では上述のように、電極電位を走査することなく目的とする

電極に電解質を30～40%含浸させることができた。なお、含浸率は電流を加える時間などを変えることにより、さらに幅広く制御することができた。

実施例(2)

実施例(1)では電池の組立て時における電解質の制御方法を示したが、電池の運転中にカソード中の電解質占有率が低下した場合も同様の手法が効果的である。但し、その場合には、電池全体としてのリン酸量が、長時間運転による蒸散などの理由のために不足していることがあり、必要に応じて例えば特開平1-292751号公報に記載の方法などにより、外部からリン酸を補給することは差し支えない。電池の運転により電極の電解質占有率に対する調節機能が低下していることが多く、従って電解質占有率の制御に際しては、過度に占有率を上げてしまわないようにする必要がある。具体的には実施例(1)の条件のうち、電流密度を約20mA/cm²に設定する。もしくは、電流印加時間を短くし、1～50時間、好ましくは2～10時間にするなどの配慮が必要である。

500時間、好ましくは50～200時間である。この通電により、カソードにて水素ガスの発生、アノードにて水素イオンの生成がおきる。これらの反応が進行している際に、いずれかの反応における分極が大きくなり、電極電位の変化がおきる。多くの場合、上記アノードにおける水素の酸化反応の分極増大のため、電極電位をカソードとアノードで比較した場合、アノード電位の方が高くなり、通常の電池の動作電位とはその電位の高低が逆転した、いわゆる転極がおきる。この転極の度合を示す度合が大きくなると、カソードでのリン酸占有率の低下が、その許容範囲を越えて低下し、又、アノードにおけるリン酸占有率がその許容範囲以上に上昇し、電池特性の悪化につながる。そこで、カソードとアノード間の電位差すなわち電池電位をモニターし、その電圧を300mV以下に抑えることが重要である。

以上の通り、この発明の実施例では電池を組立てた後に電極中の電解質占有率を調節できるため、例えば一つの電極は組立て時に全く電解質を含浸

実施例(3)

実施例(2)では電池の運転中にカソード中の電解質占有率が低下した場合の電解質の制御方法を示したが、逆に電池の運転中にカソード中の電解質占有率が許容範囲を越えて上昇した場合も、本発明は有効である。その実施例を以下に示す。カソード中の電解質占有率が許容範囲を越えて上昇した場合、電解質占有率を下げるが必要となる。そのためには以下の手順をとる。カソード、アノード共に水素を5%含む混合ガス(H₂5%/N₂95%)を供給する。この混合ガスは水素を含むことが重要であり、1～100%のH₂濃度が適用可能である。そして外部の定電流負荷装置により、電流密度50mA/cm²に相当する電流を流した。なお、この電流値は固定されたものでなく、例えば1,10,500mA/cm²等任意に変えられる。この電流の方向は、上述のカソードにて水素の還元反応の進行する向きとした。そのため、実施例(1)の電流の方向とは逆になるため、外部の定電流負荷装置(7)の接続は正負極を変えた。通電時間は10～

させておかなくとも、組立後に、その電極中の電解質占有率を調節できる。さらに、電解質占有率を調節する電極の電位を低く保持することにより、カーボンの過度の腐食を防ぎ、さらに、通電することにより、その電流の方向を変え電極の電解質占有率を変化させることができる。従って、この発明の方法を適用した場合には、高特性の燃料電池を得ることができ、また、長時間の運転による電解質の蒸散により特性の劣化した燃料電池を容易に回復させることができる。

なお、上記実施例では、外部の負荷装置として定電流負荷装置を用いた例を示したが、外部電源に直列な調整抵抗により、電流を調整してもよい。また、上記実施例では一回の電流印加した場合を示したが、複数回繰り返してもよい。また、上記実施例ではカソードについて説明したがアノードであってもよく、上記実施例と同様の効果を奏する。さらに、単電池の場合について説明したが、積層されたものでも同様に実施できる。

また、上記実施例では、リン酸型燃料電池につ

いて説明したが、他の電解質を用いる燃料電池、例えばアルカリ型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池などに対しても同様の効果を期待することができる。なお、リン酸型燃料電池においてはイオン伝導物質が H^+ 、そのイオン伝導物質を供する反応ガスが H_2 であるのに対し、例えば熔融炭酸塩型燃料電池ではイオン伝導物質が CO_3^{2-} 、そのイオン伝導物質を供する反応ガスは CO である。また、ガス種はこれらのガスを含むガスであり、例えばリン酸型、熔融炭酸塩型とも $H_2 + CO$ ガスなどを用いることができる。

〔発明の効果〕

以上のようにこの発明によれば、燃料極と酸化剤極の少なくとも一方の電極を、その電極での反応により、電解質中でのイオン伝導物質を供するガスを含むガス雰囲気下におき、かつ、所定の電流を通電することにより、電池の組立時、運転時を問わず、電極中の電解質占有率を制御できるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例による方法を説明するためのリン酸型燃料電池のモデル図である。

図において、(1)はカソード、(2)はマトリックス、(3)はアノードを示す。

代理人 曾我道照

第1図

